

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-259057
(43)Date of publication of application : 29.09.1998

(51)Int.Cl.

C04B 35/56
C01B 31/30
C07F 19/00

(21)Application number : 09-334611
(22)Date of filing : 04.12.1997

(71)Applicant : NANODYNE INC
(72)Inventor : SEEGOPAL PURNESH
WU LI

(30)Priority

Priority number : 96 761086 Priority date : 05.12.1996 Priority country : US

(54) PRODUCTION OF METAL CARBIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an excellent production process for metal carbides.

SOLUTION: A kind of metal-containing compound, for example, ammonium paratungstenate and a kind of organic acid as glycine are dissolved to prepare a solution containing them, the solution is dried, for example, spray-dried to prepare the solid precursor. The precursor is fired in an inert environment to form partially carburized metal. Then, the metal is heated in an atmosphere for carburization to complete the carburization of this metal thereby producing the objective metal carbide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 259057

(43) 公開日 平成10年(1998)9月29日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 35/56

C 0 4 B 35/56

Z

C 0 1 B 31/30

C 0 1 B 31/30

C 0 7 F 19/00

C 0 7 F 19/00

審査請求 未請求 請求項の数 13

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-334611

(71) 出願人 596071512

(22) 出願日 平成9年(1997)12月4日

ナノダイナ インコーポレイテッド

(31) 優先権主張番号 761086

アメリカ合衆国 ニュージャージー州、ニ
ュー ブランズウィック、ホーム ニュー
ズ ロウ 19

(32) 優先日 1996年12月5日

(72) 発明者 バーネシュ セーゴポール

(33) 優先権主張国 米国 (US)

アメリカ合衆国ニュージャージー州フレミ
ントン、ウィコップ レーン 8

(72) 発明者 リ ウー

アメリカ合衆国ニュージャージー州プレイ
ンスバラ、リー コート 12

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54) 【発明の名称】 炭化金属の製法

(57) 【要約】

【課題】 優れた炭化金属の製法を提供する。

【解決手段】 ある種の金属含有化合物、例えばパラタ
ングステン酸アンモニウム及びある種の有機酸例えばグ
リシンを含有する溶液を造り、この溶液を乾燥例えば噴
霧乾燥して前駆体固体を造り、この固体を不活性環境中
でか焼して部分的に浸炭した金属を造り、この金属を浸
炭用雰囲気中で加熱して浸炭を完成させることにより炭
化金属を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の炭化物金属形成性組成物と有機酸との溶液を造り；前記溶液を乾燥して前記第1炭化物金属形成性組成物と前記有機酸とを含有する固体を造り；前記固体を不活性環境中でか焼して部分的に浸炭した第1金属を造り；前記の部分的に浸炭した第1金属を浸炭雰囲気中で加熱することにより、前記の部分的に浸炭した第1金属の浸炭を完成させて炭化金属を造ることを含む、炭化金属の製法。

【請求項2】 第1炭化金属形成性組成物は、タングステン、クロム、バナジウム及びニオブから成る群から選ばれた一種の金属を含む、請求項1記載の方法。

【請求項3】 溶液に、バインダー金属含有組成物を添加することを更に含み、前記バインダー金属は、炭化金属のための結合性マトリックスを形成するのに有効である、請求項2記載の方法。

【請求項4】 バインダー金属含有組成物が、コバルト、ニッケル、鉄及びモリブデンから成る群から選ばれた一種の金属を含む、請求項3記載の方法。

【請求項5】 不活性環境が、アルゴン及び窒素から成る群から選ばれる、請求項1記載の方法。

【請求項6】 有機酸が、アミノ酸、リンゴマレイン酸、シュウ酸、酒石酸、酢酸、プロピオン酸及びギ酸から成る群から選ばれる、請求項1記載の方法。

【請求項7】 有機酸がアミノ酸である、請求項6記載の方法。

【請求項8】 アミノ酸がグリシンである、請求項7記載の方法。

【請求項9】 第1炭化金属形成性組成物がパラタングステン酸アンモニウムであり、そして有機酸がグリシンである、請求項1記載の方法。

【請求項10】 浸炭雰囲気が、一酸化炭素及び二酸化炭素の混合物、並びに水素及び一酸化炭素の混合物から成る群から選ばれる、請求項9記載の方法。

【請求項11】 タングステン含有組成物、水溶性有機酸及びコバルト含有組成物を1つの溶液の中で一緒にし；前記溶液を噴霧乾燥して前記タングステン含有組成物、前記コバルト含有組成物及び前記水溶性有機酸の前駆体粉末を造り；前記前駆体粉末をか焼して部分的に浸炭したタングステン組成物を造り；次いで前記の部分的に浸炭したタングステン組成物を浸炭雰囲気中で加熱することにより前記浸炭を完成させることを含む、コバルトマトリックス中において炭化タングステンを製造する方法。

【請求項12】 有機酸がグリシンであり、そしてタングステン含有組成物がパラタングステン酸アンモニウムである、請求項11記載の方法。

【請求項13】 溶液が、クロム、バナジウム及びニオブから成る群から選ばれた一種の金属を含有する組成物を更に含む、請求項11記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 侵入型炭化金属は、金属を炭素と反応させることによって製造される。好ましくは、金属の塩又は他の金属化合物を、高温、一般的には800℃以上の温度において、炭素含有ガスと接触させる。化合物は単体金属及び炭素に分解され、次いで反応して炭化物を生成する。この反応は、比較的遅く、10～12時間以上で完了する。反応条件を調節して小粒子を生じさせなければならない。粒子が小さくなるほど、それだけ粒子は強固になり、そして砕けることがより少なくなる。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】 更に、これら炭化金属の多くは、コバルト、鉄等の金属マトリックスの中で結合する。炭化金属／バインダー金属錯体の生成において、炭化物形成性金属組成物を、マトリックス金属錯体とよく混合しなければならない。このよく混合しかつ更にバインダー金属：炭化金属のモル比を調節するのに多くの融通性を提供することが可能な1つの方法は、マックキャンディッシュ (McCandish) の米国特許第5,352,269号に開示されているスプレーコンバージョン法 (spray conversion process) である。これには、溶液の中でタングステン塩及びコバルト塩のような2種の金属塩を一緒にし、その溶液を噴霧乾燥して微細な前駆体粉末を生成することが開示されている。次いで、この粉末を浸炭工程にかける。残念なことには、可能性のある多くの出発物質は、所望の媒体に、一般的には水に、容易に溶解しない。炭化タングステンの製造において、1つの好ましい物質はメタタングステン酸アンモニウムである。これは、溶解の点で優れているが、比較的高価である。あまり高価でない代用物に、パラタングステン酸アンモニウムがある。これは、溶液にするのが難しいが、高価ではない。当然のことであるが、スプレーコンバージョン法は浸炭反応の速度を改良するようには設計されていない。

【0003】

【発明を解決するための手段】 本発明は、金属又は金属／バインダー金属錯体の還元／炭化の速度は、金属前駆体化合物及び有機カルボン酸の溶液を生成させることによって、有意に改良することができることの実現を前提としている。この溶液を乾燥し、生成した固体を不活性雰囲気中でか焼し、次いで浸炭用ガスの存在において浸炭する。好ましくは、乾燥は噴霧乾燥によって行い、それにより小粒子が形成され、それら小粒子により浸炭反応が改良される。粒子のか焼は、有機酸中に炭素を生じさせてか焼された酸化物を還元し、そして還元された混合物を部分的に浸炭する。これは順次、反応時間を減少させる。更に、本発明は、有機酸が金属化合物の可溶化を助け、特にパラタングステン酸アンモニウムの可溶化

を助けることの実現を前提としている。これは、異なった出発物質の使用を可能にする。

【0004】好ましくは、有機酸はアミノ酸であり、そのアミノ酸の中のカルボン酸基及びアミン基の組み合わせが、溶解した金属組成物の安定化を更に助けている。本発明の目的及び利点は、次の詳細な説明を考慮すれば更によく認識されるであろう。

【0005】本発明によって、炭化金属は、所望の金属、水溶性有機酸、及び場合によりバインダー金属を含んでいる組成物を含有している溶液を最初に造ることによって製造される。次いで、この溶液を乾燥し、生成した固体を不活性な環境において焼する。次いで、か焼した物質を浸炭する。

【0006】炭化物を造るのに本発明において使用することができる金属は、典型的には、侵入型炭化物を造るのに使用される金属である。これらには、タングステン、クロム、タンタル、ニオブ及びバナジウムが含まれる。単体金属は水溶性でないが、これらは、これらの金属を含んでいる可溶性化学組成物と一緒にすることにより溶液になる。これらは、炭化金属形成性組成物と称される。典型的な組成物には、金属の酢酸塩、炭酸塩、ギ酸塩、クエン酸塩、水酸化物、硝酸塩、酸化物及びシュウ酸塩が含まれる。特定の適当な組成物には、メタタングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、タングステン酸トリスエチレンビスコバルト(trisethylenbis-cobalt tungstenate)、バナジン酸アンモニウム、タングステン酸、水酸化酢酸第二クロム、酸化ニオブ、酸化タンタル及び多くの他の組成物が含まれる。

【0007】これらの組成物を浸炭し炭化物を造ることができ、又は、好ましくは、コバルト、ニッケル、アルミニウム若しくは鉄のようなバインダー金属の存在において炭化し、バインダーマトリックスの中に保持された炭化物粒子を造ることもできる。バインダー金属は、これらの金属を取り入れる可溶性化合物と一緒にすることによって溶液に添加する。これらは、バインダー金属組成物と称される。基本的には、炭化物金属のために使用する塩と同じ塩をバインダー金属のために使用することができる。適当な化合物には、塩化第一コバルト、硝酸第一コバルト、酢酸第一コバルト、塩化第一鉄、硝酸アルミニウム、硝酸ニッケル及び酢酸ニッケルが含まれる。

【0008】水溶液の第3成分は有機酸である。どんな低分子量(C_{10} 以下)の水溶性有機酸でも作用する。特に適当な有機酸には、ギ酸、酢酸、酒石酸、リンコ酸、マレイン酸、シュウ酸、プロピオン酸、酪酸、及び吉草酸がある。しかし、どんな水溶性有機酸でも作用するはずである。酸が10個より多くの炭素原子を有するならば、遊離炭素の調節がかなり難しくなる。

【0009】本発明に使用するために特に適当な有機酸

は、アミン置換水溶性有機酸、特にアミノ酸である。1つの好ましいアミノ酸はグリシンである。しかし、特別なアミノ酸を金属組成物の可溶化を補助するために選定すべきである。更に、酸の組み合わせ物を使用してコストを減少させ、かつ溶解性を改良することができる。1つの好ましい組み合わせ物は、グリシンとリンゴ酸の組み合わせ物である。炭化金属の生成は、前駆体化合物を造ることによって始まる。前駆体化合物は、(もし存在させるならば)バインダー金属組成物及び有機酸の組み合わせにおける炭化物金属組成物の均質な混合物を含有する単に固体物質である。これらを、炭化物金属組成物、有機酸及びバインダー金属組成物の溶液を生成させることによって分子レベルで混合し、次いでその溶液を急速に乾燥する。

【0010】有機酸は最初に水に溶解する。約2:1の酸:炭化金属の金属原子のモル比を成立させることが好ましい。しかし、更に重要なことは、有機酸は、炭化金属組成物の溶解を助けるのに有効な量において添加する。従って、酸の最小レベルにおいて完全な溶解が確保されるように有機酸の量を調節する。

【0011】有機酸が溶液になった後、炭化金属形成性組成物を有機酸の水溶液に加える。これを、組成物の可溶化を助けるために沸騰するまで加熱する。有機酸の全量及び炭化物形成性金属組成物の濃度を調節して、炭化物金属形成性組成物を完全に溶解させる。最後に、もしバインダー金属を使用するならば、バインダー金属組成物は、炭化物形成性金属:バインダー形成性金属の所望のモル比を達成するのに有効な量において溶液に添加する。一般的に、タングステン及びコバルトを使用するときは、3~20重量%のコバルトレベルにおいて作用させることが好ましい。

【0012】次いで、炭化物形成性金属、有機酸及びバインダー金属組成物のこの水溶液を急速に噴霧乾燥し、炭化物形成性金属組成物、有機酸、及びバインダー形成性金属組成物の均質な組み合わせ物である固体を提供する。これは、噴霧化水滴乾燥(atomized droplet drying)、噴霧乾燥、又は超音波噴霧化(ultrasonic atomization)によって達成される。しかし、好ましくは、乾燥は噴霧乾燥によって簡易に行われる。噴霧乾燥パラメータを調節して、直径100 μ m以下である前駆体粒子を成立させる。

【0013】次いで、前駆体の固体又は粉末を不活性雰囲気中でか焼にかける。か焼及び浸炭反応の両方を同じ反応器で実施することができる。一般的に、温度を上昇させ、環境を調節することが可能などんな反応器でも本発明の使用のために利用することができる。固定床反応器を使用することができる。しかし、流動床反応器または回転式炉反応器のような混合を伴う反応器が好ましい。なぜなら、それらは、固体の混合にガスを増加させ、従って反応時間を減少させるからである。

【0014】か焼は、アルゴン、窒素、真空等の、不活性な炭素のない環境において行われる。か焼は、約100℃～約900℃の温度において行い、そして反応が完了するまで続けられる。中間体の炭化金属はこの段階において生成する。圧力は約1～3psigにしなければならない。一般的に、時間数は、バッチの大きさ、温度及び反応器のタイプによって変わるが、約1～約3時間に変えることができる。か焼工程において、10～40%炭化された金属化合物が提供される。遊離又は“結合した(bound)”炭素を使い切ったときにか焼は完了する。

【0015】か焼完了後に、浸炭工程が始まる。浸炭を行うためには、浸炭用ガスを反応器中に導入し、750℃～900℃、好ましくは775℃～860℃の温度において、か焼した前駆体組成物と化合させる。浸炭用ガスは、単に炭素を含んでいるガスである。好ましい浸炭用ガスには、一酸化炭素及び二酸化炭素の混合物、水素及び一酸化炭素の混合物、並びに低分子量の炭化水素が含まれる。

【0016】最初に、ガスの炭素活性は、1より大きく、好ましくは1～1.4(約1.2が好ましい)において成立させる。ガスの炭素活性は、一酸化炭素：二酸化炭素の比、又は一酸化炭素：水素の比を変えることによって調節できる。これを約2時間続け、次いで炭素活性を、1以下、好ましくは0.5より小さく、そして好ましくは約0.3に減少させる。炭素活性が1より大きいときに、遊離炭素が堆積する。次いで、1より小さい炭素活性を成立させると、この遊離炭素は立ち去ってしまう。減少させた炭素活性の反応を約0.25時間続け、次いでより高い活性のガスを再び始める。これを、反応が完了するまで、前後6～10回反復する。この反応により、バインダー金属のマトリックス中に埋め込まれた炭化金属粒子である組成物、又はバインダー若しくはマトリックスの金属が存在しないならば、炭化金属の単なる粒子が製造される。次いで、この組成物を更に焼結により加工し、例えば、炭化金属の切削用具を造ることができる。本発明の目的及び利点は、種々な酸によるパラタングステン酸アンモニウム(ammonium paratungstate (APT))の溶解を例証している次の詳細な実施例の見地から更に認識されるであろう。

【0017】

【発明の実施の形態】

実施例1

グリシン

グリシンの28.76gを脱イオン水(DI water)の50mLに加えた。この混合物を約60℃に加熱してグリシンを溶解させ、溶液を70～80℃に加熱しながらAPTの40gを加えた。この混合物は30分以下で透明になった。このケースにおけるグリシン：WO₃のモル比は2：1であった。酢酸コバルトを加え最終WC

／Co生成物の中において3～15%のCoになるようにした。

【0018】実施例2

シュウ酸

シュウ酸の19.32gを約45℃において脱イオン水の50mLに溶解した。APTの10gを加えて、すぐに溶解させた。この溶液におけるシュウ酸：WO₃のモル比は4.0であった。しかし、この溶液は、酢酸コバルト又は水酸化コバルトのいずれにも相溶性(compatible)はなかった。いずれのコバルト塩を添加後すぐに沈殿が生成した。

【0019】実施例3

リンゴ酸

リンゴ酸の20.55g及びAPTの10gを脱イオン水の50mLに加えた。APTを加熱なしに30分以下で溶解させることができた。この混合物におけるリンゴ酸：WO₃のモル比は4.0であった。酢酸コバルトを室温において加え、6～15%のCoを有するようにした。

【0020】実施例4

酢酸

APTを100～140℃において酢酸水溶液に溶解した。実験はオートクレーブ反応器中で行った。APTの200g、酢酸の87.71g、及び脱イオン水の500mLをオートクレーブ反応器中に加え、そして140℃において6時間加工した。APTの62.11%が溶解し、最終の635mL溶液はWの13.78重量%を含んでいた。酢酸コバルトを室温において加え必要な最終組成物を有するようにした。次いで、溶解したAPT／Coを噴霧乾燥し、そして炭化した。

【0021】実施例5

グリシンの23g及びリンゴ酸の20.5gを水の50mLに加え、それらの塩の全てが完全に溶解するまで攪拌した。溶液の温度を40～50℃に上げることにより急速な溶解が達成された。次いで、APTの80gを加え、そして懸濁液を沸騰させて少なくとも1時間加熱した。それでAPTは溶解した。次いで、酢酸コバルトの44.7gを攪拌しながら溶液に加えた。酢酸コバルトを溶解している間に温度を低くすることはできる。この溶液は室温において少なくとも24時間安定であった。この溶液を噴霧乾燥し、そしてこの前駆体粉末を窒素中で860℃において2～3時間か焼した。典型的には、約10～25%の浸炭は、“結合した炭素”から、か焼の間に達成させた。次いで、800℃において浸炭用混合物(水素／一酸化炭素)の導入により浸炭を完成した。この浸炭反応は約4時間続けた。

【0022】

【発明の効果】この方法の使用においては、有機酸は、炭化物形成性の金属含有組成物の最適の可溶化を達成するように選ばれる。実施例においては、パラタングラス

テン酸アンモニウムを使用した。有機酸を使用しないと、水性系における溶液にならない、そしてそれ故、噴霧乾燥において有用ではない。更に、有機酸を添入することにより、か焼中の炭化を大いに容易にし、全浸炭時間を40%も減少させる。しかし、これは、組成物についてどんな悪い影響も有していない。形成した生成物の

粒度は依然としてナノ粒状の粒度 (nanograined size) であり、従って特に有用である。本明細書には、本発明の実施するのに好ましい方法と一緒に本発明が記載されている。しかし、発明自体は、特許請求の範囲によって定義されている。